

不同细度铁尾矿粉对水泥基材料性能的影响

杨迎春¹, 毛宇光²

(1. 安徽农业大学 工学院, 安徽 合肥 230036 2. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410000)

摘要: 本文研究了掺入四种平均粒径分别为 110 μm 、90 μm 、45 μm 、25 μm 的铁尾矿粉(ITP1、ITP2、ITP3、ITP4)的水泥基材料的力学性能、微观结构和水化产物。研究结果表明, 当铁尾矿粉以 5% 的质量百分比替代水泥时, 掺加 ITP1、ITP2、ITP3、ITP4 的砂浆 28 d 抗压强度与纯水泥砂浆相比分别提高了 11%, 3%, 13% 和 29%。当铁尾矿粉替代水泥的质量百分比大于 5% 时, 随着铁尾矿粉掺量的增加, 掺四种不同细度铁尾矿粉的砂浆强度都会逐渐降低。为了保证铁尾矿粉砂浆的强度不低于纯水泥砂浆强度, ITP1、ITP2、ITP3、ITP4 替代水泥的质量百分比分别不应超过 10%、5%、10% 和 20%。此外, 通过背散射扫描电镜观察到, 铁尾矿粉在 28 d 龄期时虽未发生明显水化, 但较细的铁尾矿粉末与水泥临界区生成了少量胶凝成分 C-S-H, 说明机械研磨对铁尾粉火山灰活性有少许激发作用。扫描电镜结果显示, 铁尾矿粉的细度越细, 其填充效果越好, 掺少量铁尾矿粉的水泥基材料力学性能的提高主要归因于铁尾矿粉的填充效果。

关键词: 铁尾矿粉; 微观结构; 填充效果; 力学性能; 水化产物

中图分类号: TU525

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2020)02-0241-07

Influence of iron tailing powder of different fineness on properties of cement-based material

YANG Yingchun¹, MAO Yuguang²

(1. College of Engineering, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China;

2. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410000, China)

Abstract: In this paper, the mechanical properties, microstructures and hydration products of cement-based materials containing four kinds of iron tailings powder (ITP1, ITP2, ITP3, ITP4) with average diameters of 110 μm , 90 μm , 45 μm , 25 μm were studied. Results show that the 28-day compressive strength of mortars with ITP1, ITP2, ITP3 and ITP4 were 11%, 3%, 13% and 29% is higher than that of pure cement mortar respectively when the cement was replaced by 5% iron tailing powder in mass. Meanwhile, the addition of iron tailing powder more than 5% would turn to decrease the mechanical properties gradually, regardless of the sizes of iron tailing powder. In order to ensure that the strength of mortars containing ITP1, ITP2, ITP3 and ITP4 were not lower than that of pure cement mortar, the respective maximum replacement levels of ITP1, ITP2, ITP3 and ITP4 were 10%, 5%, 10% and 20% respectively. In addition, a small amount of cementitious C-S-H was formed in the critical zone between fine iron tailings powder and cement, which indicated that mechanical grinding has a little stimulating effect on the pozzolanic activity of iron tailings. The improving of the mechanical properties of cement-based material containing small amount iron tailing powder could be attributed to the filling effect, because the better filling effect could be observed by SEM in the mortar containing finer the iron tailing powder.

Key words: iron tailing powder; microstructures; filling effect; mechanical properties; hydration products

作为铁矿石选矿过程中产生的一种采矿废弃物, 铁尾矿是发展中国家最主要的工业废弃物之一^[1]。目前, 中国铁尾矿总量已超过 50 亿 t, 且每年新产生的铁尾矿超过 6 亿 t^[2], 而铁尾矿的利用率尚不足 10%。如此大量的铁尾矿堆存不仅占据了大量的土地面积, 而且对人类的生存环境造成

了严重的污染和危害^[3]。

为了满足环境保护和可持续发展的需求, 如何合理利用铁尾矿得到越来越广泛的关注^[4-6]。

由于铁尾矿主要由 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 和 Fe_2O_3 等化学物质组成^[7]。许多学者尝试将铁尾矿应用于建筑材料中。目前, 铁尾矿在建筑材料中的

应用主要集中在两个方面。首先,由于多数铁尾矿的粒径明显大于水泥的粒径,铁尾矿被用来替代细骨料制备混凝土。Zhao 等人指出当铁尾矿替代率不超过 40% 时,可以用来替代天然砂制备超高性能混凝土^[8]。Huang 等人通过试验得出结论,铁尾矿在替代细骨料制备绿色工程水泥基复合材料方面的性能与硅灰一样好^[9]。张玉琢等人通过大量实验得出“当采用 50% 的替代比例时,铁尾矿替代细骨料制备得到的混凝土拌合物的工作性表现优良,符合预拌混凝土施工过程中所要求的高流动性特点”的结论^[10]。铁尾矿部分替代普通砂作为细骨料可以改善细骨料的颗粒级配,相较于普通砂作为细骨料制备的混凝土,铁尾矿作为细骨料制得的混凝土具有更优的工作性,并且在抗压强度和耐久性方面表现更佳^[11-14]。另一方面,由于铁精粉价格的持续上涨,为了提高选矿效率,铁矿被磨的越来越细,所产生的铁尾矿 90% 以上颗粒粒径均小于 0.6mm,这种粒级范围的尾矿已不适合替代砂子制备混凝土^[15],学者们开始尝试将铁尾矿制成粉末用来替代部分水泥。王红霞等人对铁尾矿以不同替代率替代水泥对高强混凝土的影响进行了研究,结果显示当铁尾矿以 20% 和 30% 替代水泥时,制备的混凝土达到了 C60 混凝土的强度等级。当替代率达到 40% 时,制备的混凝土可以具有与 C50 混凝土同样的强度等级^[16]。朴春爱等人的研究表明铁尾矿粉替代水泥可以提高混凝土试块的抗渗性、抗冻性、抗碳化能力^[17]。Huang 证明了使用铁尾矿粉作为水泥替代品生产更环保的水泥复合材料(ECC)的可行性^[18]。Han 研究了水泥基材料中掺加铁尾矿粉末后的早期水化特性,发现含有较细铁尾矿粉末的砂浆比含有粗铁尾矿粉末的砂浆将释放出更多的水化热、拥有更高的非挥发性水含量和更高的早期强度^[19]。Cheng 发现铁尾矿的潜在活性可以在化学和机械的耦合作用下受到激发,铁尾矿粉可以作为混凝土中的辅助胶凝材料^[20]。

根据目前的研究结果,铁尾矿粉的粗细程度对含铁尾矿粉水泥基材料的性能有一定的影响,但对不同细度铁尾矿粉对水泥基材料的性能影响研究尚不系统。本研究将铁尾矿研磨成四种不同细度的粉末,研究了不同细度和不同铁尾矿含量对水泥砂浆强度的影响,并对不同细度铁尾矿粉混合水泥浆的微观结构和水化产物进行了分析。

1 实验

1.1 实验材料

本研究中使用的水泥为中联普通硅酸盐水泥 P、O42.5。铁尾矿选自安徽霍山县某选矿厂。铁尾矿粉的 X 射线衍射图如图 1 所示,由图 1 可知铁尾矿粉的主要矿物相为 SiO_2 。将铁尾矿在球磨机中研磨获得了四种不同细度的铁尾矿粉(平均直径 $D_{50}=110\ \mu\text{m}$, $90\ \mu\text{m}$, $45\ \mu\text{m}$, $25\ \mu\text{m}$),分别记为 ITP1、ITP2、ITP3 和 ITP4。硅酸盐水泥和铁尾矿粉的粒度分布利用 Mastersize 2000 激光粒度分析仪进行测定,测定结果如图 2 所示。显然,ITP3 和 ITP4 的粒径小于水泥的粒径,ITP1 和 ITP2 的粒径大于水泥的粒径。ITP1、ITP2、ITP3、ITP4 的颗粒形态如图 3 所示,由图可知四种不同的细铁尾矿粉都具有不规则的形状和不均匀的颗粒尺寸。

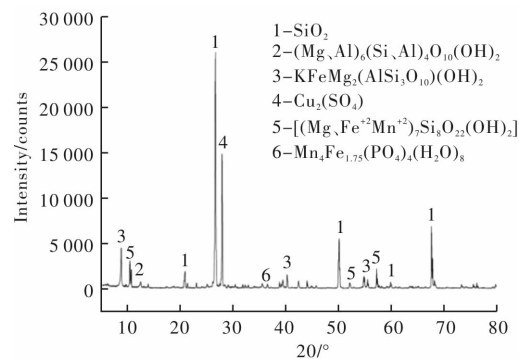


图1 铁尾矿粉的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of iron tailing powder

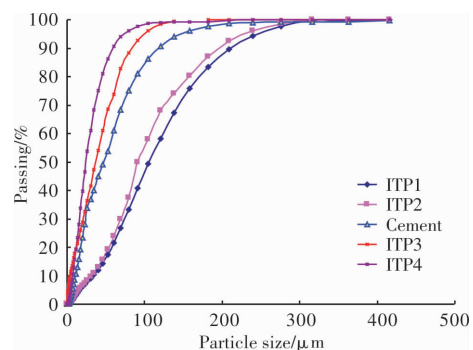


图2 ITP 和水泥的粒度分布

Fig. 2 Particle size distributions of ITP and cement

2.2 配合比设计

制备掺加铁尾矿粉的水泥砂浆用于强度试验,砂浆的配合比见表 1。ISO 标准砂与水泥的比例为 3:1,水灰比为 0.5。四种铁尾矿粉代替水泥的质量分数分别为 0%, 5%, 10%, 15%, 20% 和 30%。

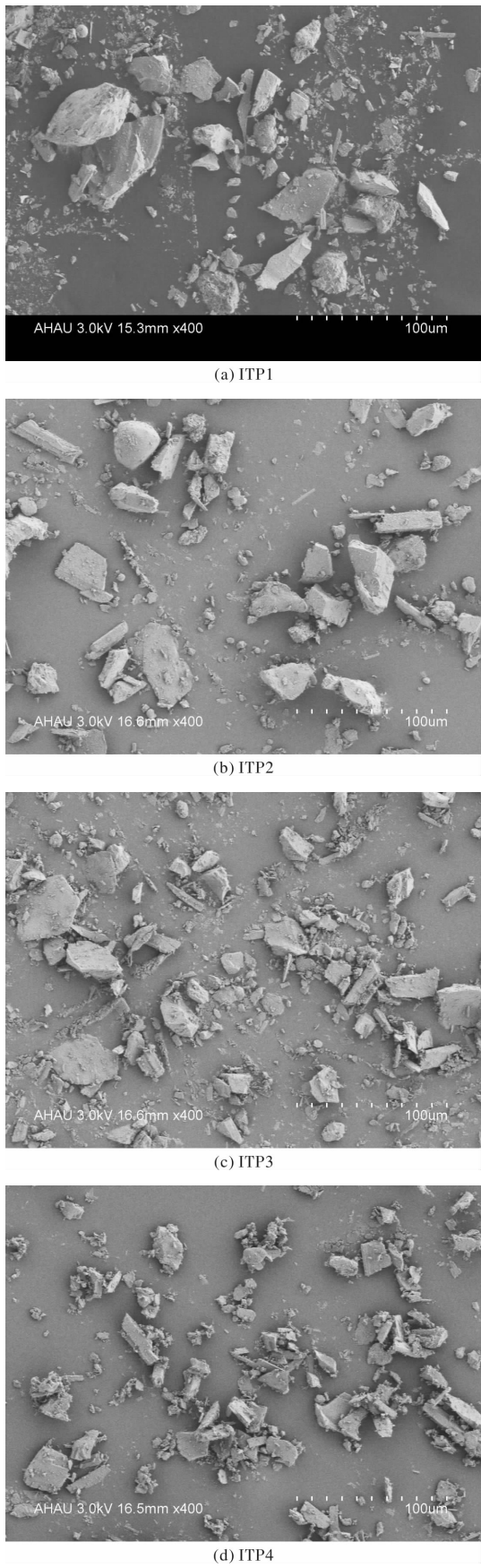


图 3 铁尾矿粉的形态

Fig. 3 Morphology of iron tailing powders

表 1 基准配合比		
Tab. 1 Mixture ratio benchmark		
水	水泥	ISO 标准砂
225	450	1 350

制备掺加铁尾矿粉末的水泥净浆用于微观结构分析, 水泥净浆的配合比如表 2 所示. 四种铁尾矿粉替代水泥的质量分数均为 20%, 水灰比为 0.3.

表 2 水泥净浆配合比						
Tab. 2 Composition of complex binders						
样品	水	水泥	ITP1	ITP2	ITP3	ITP4
1	100	240	60	0	0	0
2	100	240	0	60	0	0
3	100	240	0	0	60	0
4	100	240	0	0	0	60

1.3 实验方法

力学性能根据 GB/T17671-1999 规定方式测定. 根据上述配合比, 制备水泥胶砂棱柱 (40×40×160 mm), 研究铁尾矿粉的细度和替代率对砂浆抗折强度和抗压强度的影响. 将试样标准养护至第 7 天和第 28 天取出进行抗折及抗压强度的测定.

通过扫描电子显微镜 (SEM) 和背向散射扫描电子探测器 (BSE) 分别研究了掺加不同细度铁尾矿粉末的水泥浆的微观结构. 扫描电子显微镜型号为 S-4800 型冷场发射扫描电镜. 首先, 为了观察铁尾矿粉末对水泥浆微观结构的填充效果, 在水泥初凝前将水泥浆样品烘干, 然后切片, 用 SEM 观察水泥净浆的致密程度的改变, 观察不同细度铁尾矿粉对水泥净浆的填充效果. 然后制备 40×40×40 mm 水泥净浆试块, 并将试块在 95% 湿度、20℃ 温度条件下养护 28 d, 然后破碎成小碎片并通过 BSE 测试以鉴定其最终的水化产物.

2 结果与讨论

2.1 力学性能

含铁尾矿粉砂浆的抗压强度和抗折强度分别如图 4、图 5 所示. 由图可以看出铁尾矿粉末掺加量对砂浆抗折强度影响的基本趋势与抗压强度相似.

就铁尾矿粉含量对强度发展的影响而言, 7 d 的抗折和抗压强度发展与 28 d 的强度发展规律类似. 当铁尾矿粉掺加量达到 5% 时, 含铁尾矿粉末

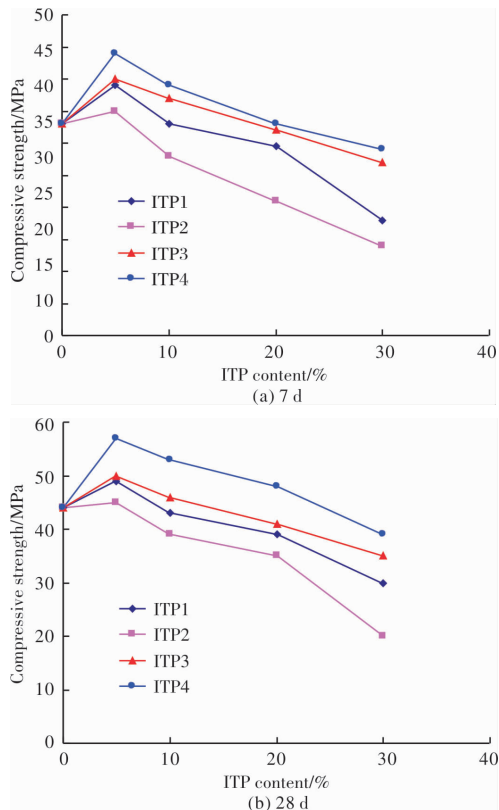


图4 含有铁尾矿粉的砂浆的抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of mortars containing iron tailing powder

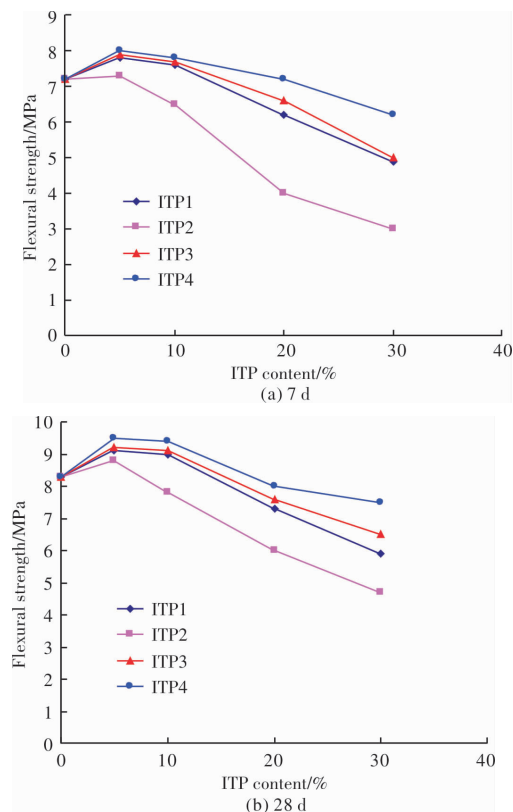


图5 含有铁尾矿粉的砂浆的抗折强度

Fig. 5 Flexural strength of mortar containing iron tailing powder

砂浆的7 d及28 d强度均达到最大值,而铁尾矿粉掺加10%至30%时,不论铁尾矿粉的粗细如何,强度都会降低.这表明掺加少量铁尾矿粉末不仅可以减少水泥的用量,还可以增加水泥基材料的强度,然而掺加大量铁尾矿粉末则会导致强度降低.

就铁尾矿粉细度对强度发展的影响而言,在相同铁尾矿粉末以相同替代率替代水泥时,掺加ITP4, ITP3, ITP1和ITP2的砂浆的强度依次降低.例如,铁尾矿粉末以5%替代率替代水泥时,掺加ITP4, ITP3, ITP1和ITP2的砂浆的28 d抗压强度分别比纯水泥砂浆增加了29%, 13%, 11%和3%.粒度测试结果显示,ITP3和ITP4具有比水泥更小的平均粒度,这有利于水泥强度的提高.掺加ITP4的水泥砂浆在相同的铁尾矿粉替代率下比含有ITP3的水泥砂浆具有更高的抗压强度.结果表明,当铁尾矿粉末的粒径小于水泥时,减小铁尾矿粉末的细度可以提高砂浆的强度.然而,当铁尾矿粉的粒径大于水泥的粒径时,强度发展的趋势则有所不同.从图4中可以看出,在相同的铁尾矿粉替代率条件下,掺加ITP1的砂浆的强度高于掺加ITP2的砂浆的强度,因此当铁尾矿粉粒径大于水泥粒径时,并非磨得越细,强度越高.

上述强度试验结果表明,砂浆的力学性能与铁尾矿粉含量和铁尾矿粉的细度密切相关.为了生产符合要求的掺加铁尾矿粉末的水泥基材料,将铁尾矿研磨至合适的细度,并考虑到不同细度铁尾矿粉末的替代率是必要的.为了确保铁尾矿粉砂浆的抗压强度不低于纯水泥砂浆的抗压强度,ITP1, ITP2, ITP3和ITP4的最佳替代率分别为10%, 5%, 10%和20%.

2.2 微观结构分析

2.2.1 微观结构

SEM实验采用水泥初始凝固之前已经干燥的样品,SEM图像如图6所示.由于水泥尚未开始水化,可以清楚地观察到水泥浆的致密情况.掺加ITP1和ITP2的试样微观结构如图6(a)~图6(b)所示,图中可以清楚地观察到铁尾矿粉末颗粒的边界轮廓.如图6(a)所示,铁尾矿粉末颗粒被水泥浆包裹着,但铁尾矿粉末颗粒与水泥浆之间的边界处可以看到一些空隙,图6(b)中可以更清楚地观察到这些空隙的情况,这些空隙可能影响到水泥的强度值.

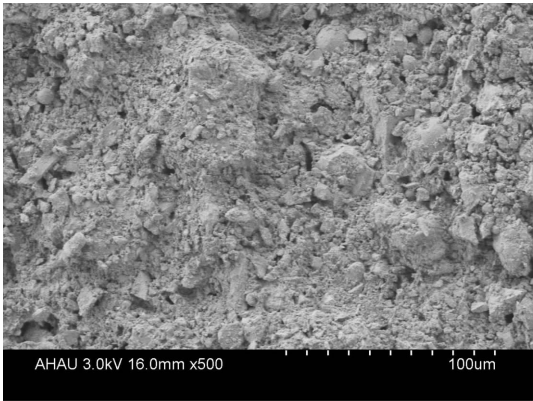
图6(c)~图6(d)显示了含有ITP3和ITP4的

试样的微观结构. 由于它们有着更小粒径, 很难从图像中识别出铁尾矿粉末颗粒. 在样品 3 和样品 4 中能够观察到更紧凑的微观结构. 显然, 铁尾矿粉末的粒度越小, 铁尾矿粉对水泥浆的填充效果越好, 这与强度结果是一致的.

2.2.2 水化产物

掺加铁尾矿粉末的水泥浆试样第 28 天水化微观结构如图 7 所示. 为了获得高质量的图像, 本实验使用背向散射图像分析技术.

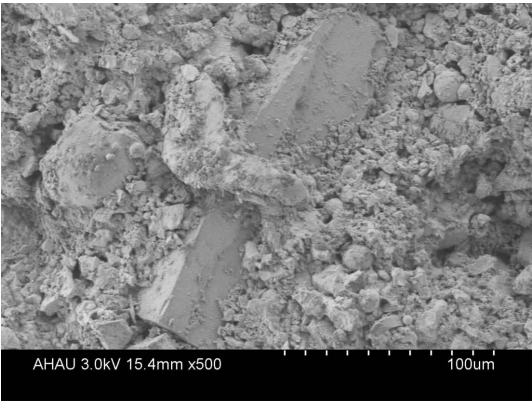
由图 7a 可以看出, 即使在水化 28 d 后, 一些未水化的铁尾矿粉末颗粒也存在于试样中, 铁尾矿粉末的形状在水化 28 d 内几乎不变. 粒径较大的铁尾矿粉末表面仍然很光滑, 没有水化产物覆盖



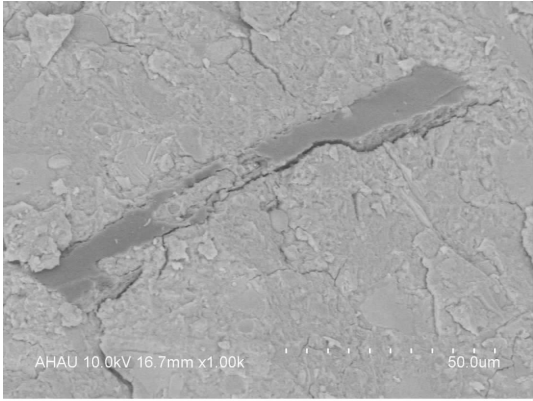
(d) 样品4

图 6 含铁尾矿粉糊的微观结构

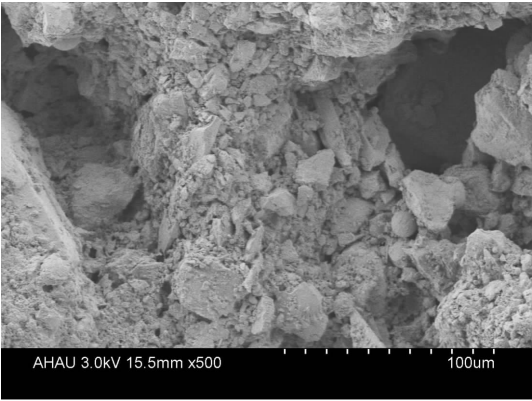
Fig. 6 Microstructure of the pastes containing iron tailing powders



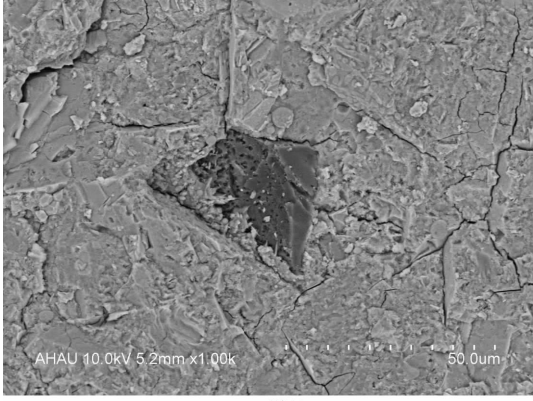
(a) 样品1



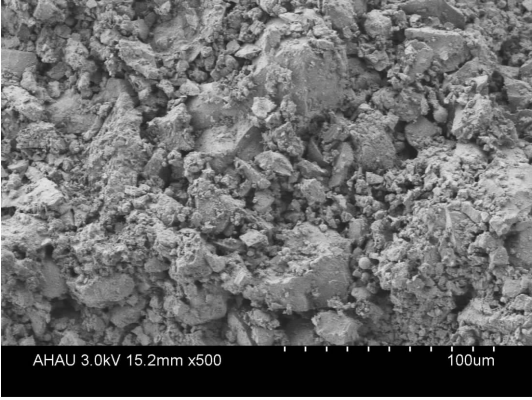
(a) 样品1



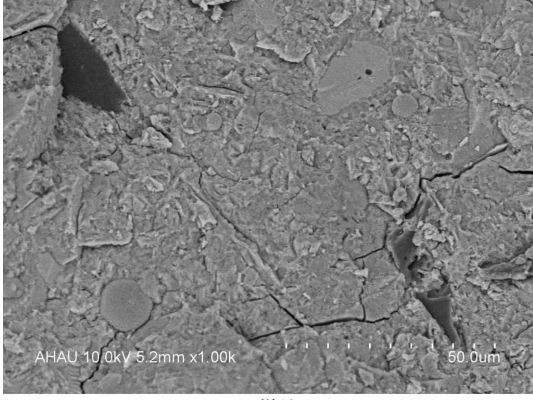
(b) 样品2



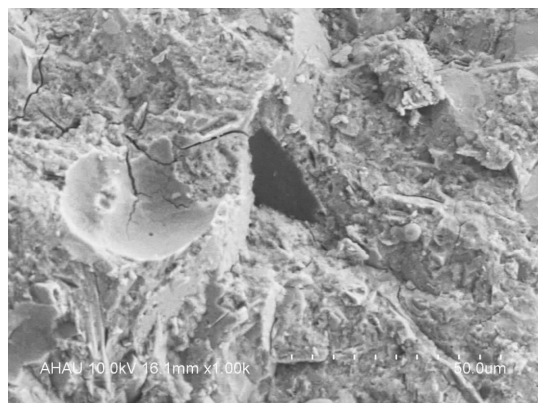
(b) 样品2



(c) 样品3



(c) 样品3



(d) 样品4

图7 在28 d年龄的四个样品的BSE图像

Fig. 6 BSE images of the four samples at the age of 28 d

在上面,这说明粗铁尾矿粉在28天内并未发生水化。根据图7(b)~图7(d),可以观察到该结构比水泥初凝之前的微观结构更加紧密。在水泥水化产物的中间,可以清楚地看到颜色更深的铁尾矿颗粒,同时在其左下边缘与水泥成分临界区产生一些致密的C-S-H胶凝成分。由此可以推断,在28 d水化过程中,磨细的铁尾矿粉末的确会对水泥早期水化过程有一定促进作用,帮助在水泥与铁尾矿临界区生成胶凝成分C-S-H。但铁尾矿粉末促进生成的胶凝成分产生量很小。这一方面可能是因为铁尾矿本身作为低活性矿物质,其潜在火山灰活性偏低;另一方面可能是因为本实验对铁尾矿采用的活化方式为机械力活化,这一活化方式对于铁尾矿的火山灰活性的激发的效率较低,难以完全激发出铁尾矿的潜在火山灰活性。

2.3 机理分析

根据上述实验结果可知,铁尾矿粉的细度和掺量都对水泥基材料的强度有一定影响。当铁尾矿粉掺量较小时,掺铁尾矿粉的水泥基材料的强度均高于纯水泥浆强度。强度的提高可能有两方面的原因,一方面,扫描电镜结果显示,由于较细的铁尾矿粉可以在充填在水泥和砂子的空隙中,使水泥胶砂结构更加的密实,致密的微观结构及尺寸较小、数量较少的孔隙提高了水泥胶砂试件的抗压和抗折能力。而且铁尾矿粉末的粒度越小,其对水泥浆的填充效果越好,这些与强度的结果是一致的。另一方面,水泥净浆的背散射扫描电镜图像显示,机械研磨后颗粒较小的铁尾矿粉末促进了C-S-H的生成,进而促进水泥的早期水化。但C-S-H产生量极小,且只发生在部分铁尾矿与水泥交界处,对于试样内部结构的改善及试样强度方面的提高的贡献很小。因此随着铁尾矿粉掺

量的增加,强度则会呈逐渐下降趋势。

3 结论

本文研究了掺加不同细度铁尾矿粉末的水泥基材料的性能。根据实验结果,可以得出以下结论:

(1)无论铁尾矿粉的粒径大小如何,添加少量(少于5%)铁尾矿粉末均可以增加水泥基材料的强度。

(2)铁尾矿粉的最佳替代率与其细度密切相关。四种不同细度铁尾矿粉(平均直径 $D_{50} = 110 \mu\text{m}$ 、 $90 \mu\text{m}$ 、 $45 \mu\text{m}$ 、 $25 \mu\text{m}$)的最佳替代率分别为10%、5%、10%和20%。

(3)当铁尾矿粉的粒径小于水泥时,砂浆的强度会随着铁尾矿粉细度的减小而增加。当铁尾矿粉的粒径大于水泥的粒径时,平均粒径 $110 \mu\text{m}$ 的铁尾矿粉具有较高的强度,将粒径研磨至 $110 \mu\text{m}$ 左右更为经济合理。

(4)铁尾矿粉的填充效应可使浆料微观结构更致密,从而改善水泥基材料的力学性能。

(5)较粗的铁尾矿颗粒在28 d龄期时尚未发生水化,磨细的铁尾矿粉会在一定程度上促进水泥与铁尾矿临界区胶凝成分C-H-S生成,但效果不显著。

参考文献 References

- [1] OSINUBI K, YOHANNA P, EBEREMU A. O. Cement modification of tropical black clay using iron ore tailings as admixture [J]. Transportation Geotechnics, 2015, 5:35-49.
- [2] 李玉凤,包景岭,张锦瑞. 铁尾矿资源开发利用现状分析[J]. 中国矿业,2015(24):77-81.
LI Y, BAO J, ZHANG J. Status analysis of iron tailings comprehensive utilization[J]. China Mining Magazine, 2015(24):77-81.
- [3] ZHANG S, XUE X, LIU X, et al. Current situation and comprehensive utilization of iron ore tailing resources[J]. Journal of Mining Science, 2006, 42: 403-408.
- [4] DAS S, KUMAR S, RAMACHANDRARAO P. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles [J]. Waste Management, 2000, 20: 725-729.
- [5] 邓文,江登榜,杨波,等. 我国铁尾矿综合利用现状和存在的问题[J]. 现代矿业,2012, 28(9):1-3.
DENG W, JIANG D, YANG B, et al. Comprehensive utilization status and existing problems of iron tail-

- ings in China[J]. Modern Mining, 2012, 28(9):1-3.
- [6] MATSCHULLAT J, BORBA R, DESCHAMPS E. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle [J]. Applied Geochemistry, 2000, 15: 181-190.
- [7] YELLISHETTY M, KARPE V, REDDY E, et al. Reuse of iron ore mineral wastes in civil engineering constructions: a case study[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2008, 52(11):1283-1289.
- [8] ZHAO S, FAN J, SUN W. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high performance concrete [J]. Construction and Building Materials, 2014, 50:540-548.
- [9] HUANG X, RANADA R, NI W. Development of green engineered cementitious composites using iron ore tailing as aggregates[J]. Construction and Building Materials, 2013, 44:757-764.
- [10] 张玉琢,周梅,刘凯. 铁尾矿砂用于混凝土细集料的试验研究[J]. 非金属矿, 2016, 39(6):57-66.
- ZHANG Y, ZHOU M, LIU K. Experimental Research on Iron Tailings as Concrete Fine Aggregate [J]. Non-Metallic Mines, 2016, 39(6):57-66.
- [11] ORITOLA S, SALEH A L. Performance of Iron ore tailings as partial replacement for sand in concrete[J]. Applied Mechanics and Materials, 2015, 735:122-127.
- [12] 张建林,韩显松. 铁尾矿混凝土应用特性试验研究[J]. 西安科技大学学报(自然科学版), 2015, 3(35): 381-385.
- ZHANG J, HAN X. Experimental study on the iron tailings concrete application characteristics[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2015, 3(35):381-385.
- [13] SHETTIMA A, HUSSIN M, AHMAD Y, et al. Evaluation of iron ore tailing as replacement for fine aggregate in concrete [J]. Construction and Building Materials, 2016, 120: 72-79.
- [14] ZHAO S, FAN J, SUN W. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high performance concrete[J]. Construction and Building Materials, 2014, 50: 540-548.
- [15] 于淼,倪文,刘佳. 磨细铁尾矿粉粒度分布分形维数的研究[J]. 武汉理工大学学报. 2013, 35(2):26-31.
- YU M, NI W, LIU J. Research on the Particle Size Distribution Fractal Dimension of Iron Tailings Powder[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2013, 35(2):26-31.
- [16] 王宏霞,叶家元,张文生,等. 铁尾矿粉作为掺合料制备高强混凝土的研究[J]. 混凝土, 2015, 7:89-91.
- WANG H, YE J, ZHANG W, et al. Research on high strength concrete made with iron tailing powder [J]. Concrete, 2015, 7:89-91.
- [17] 朴春爱,王栋民,张力冉,等. 铁尾矿粉对混凝土耐久性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(10): 3295-3300.
- PIAO C, WANG D, ZHANG L, et al. Effect of iron ore tailings powder on concrete durability[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2016, 35(10): 3295-3300.
- [18] HUANG X, RANADE R, VICTOR C, et al. Feasibility study of developing green ECC using iron ore tailings powder as cement replacement[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2013, 25:923-931.
- [19] HAN F, LI L, SONG S, et al. Early-age hydration characteristics of composite binder containing iron tailing powder[J]. Powder Technology, 2017, 315: 322-331.
- [20] CHENG Y, HUANG F, LI W, et al. Test research on the effects of mechanochemically activated iron tailings on the compressive strength of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2016, 118: 164-170.

(编辑 桂智刚)